

URZĄD PATENTOWY



C07c 29/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18994.

Kl. 12 o, 5/02.

H. Th. Böhme Aktiengesellschaft
(Chemnitz, Niemcy).

Sposób wytwarzania alkoholi pierwszorzędowych lub drugorzędowych.

Zgłoszono 25 marca 1932 r.

Udzielono 22 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 15 lipca 1931 r. dla zastrz. 1, 3; 14 listopada 1931 r. dla zastrz. 2, 4, 5 (Niemcy).

Znane jest wytwarzanie aldehydów szeregu tłuszczowego przez ogrzewanie mieszaniny soli wapniowych kwasów tłuszczowych z mrówczanem wapniowym. Również znane jest przeprowadzanie aldehydów zapomocą katalitycznej redukcji wodorem w odpowiednie alkohole pierwszorzędowe.

Wykryto obecnie, że reakcję soli wapniowych kwasu mrówkowego i wyższych kwasów tłuszczowych z jednej strony i katalityczne uwodornianie aldehydów szeregu tłuszczowego z drugiej strony można bardzo łatwo i korzystnie przeprowadzić jako jedną czynność roboczą i w ten sposób otrzymać alkohole pierwszorzędowe o znacznej czystości z bardzo wysoką wydaj-

nością. Reakcja pierwsza ulega przyspieszeniu i zostaje doprowadzona całkowicie do końca dzięki temu, że aldehydy wskutek jednocześnie przebiegającej katalitycznej redukcji na alkohole są usuwane z mieszaniny reakcyjnej, i w ten sposób równowaga reakcji tworzenia się aldehydu jest stale naruszana. Tworzenie się aldehydu udało się przeprowadzić w ten sposób w warunkach łagodniejszych i doprowadzić bardziej do końca.

Według sposobu niniejszego z soli wapniowej kwasu laurynowego poprzez aldehyd laurynowy udało się otrzymać alkohol laurynowy, ze stearynianu wapniowego poprzez aldehyd stearynowy — alkohol stearynowy i t. d.

Sposób można przeprowadzić pod ciśnieniem zwykłym lub podwyższonym. Temperaturę korzystnie jest utrzymywać w granicach $150^{\circ} - 400^{\circ}$. Obecność rozpuszczalnika, jak tetraliny, dodekanu, alkoholu butylowego, wpływa w wysokim stopniu dodatnio na tworzenie się aldehydu. Zwłaszcza jako rozpuszczalnik korzystnie jest stosować alkohol, otrzymywany jako produkt ostateczny, a więc np. przy przeróbce laurynianu wapniowego alkohol laurynowy. Przeróbkę masy reakcyjnej dzięki temu znacznie się upraszcza. Jako katalizatory można stosować wszystkie znane, proste lub złożone katalizatory uwodorniające same lub osadzone na odpowiednich nośnikach, ewentualnie również po uprzedniej redukcji, np. katalizatory miedziowe, nikłowe, kobaltowe, chromowe i ich związki.

Wykryto ponadto, że w opisanym powyżej sposobie można stosować nie tylko sole wapniowe, lecz również z takim samym skutkiem można stosować sole barowe, strontowe i magnezowe.

Również dobrze można według sposobu niniejszego przerabiać na alkohole sole potasowców tłuszczowych kwasów karbonyowych. Okazało się ponadto, że do tego celu nadają się również sole metali ciężkich, jak np. mydła cynkowe, nikłowe, miedziowe. Wreszcie można również stosować mieszaniny soli kwasów tłuszczowych z różnymi zasadami.

Przykład I. 15 części wagowych oktylanu wapniowego i 15 części wagowych mrówczanu wapniowego rozpuszcza się, ogrzewając umiarkowanie, w 60 częściach wagowych alkoholu laurynowego.

Mieszaninę zadaje się, ogrzewając umiarkowanie, katalizatorem miedziowym (który otrzymuje się np. przez osadzanie węgla miedziowego na ziemi okrzemkowej, wymycie, suszenie i dokładne roztarcie na proszek) w takiej ilości, aby w stosunku do wagi oktylanu wapniowego przypadało 1,6% miedzi. Następnie masę reak-

cyjną umieszcza się w zamkniętym naczyniu reakcyjnym i wtłacza doń wodór dopóty, dopóki ciśnienie nie wzrośnie do 110 atm. Masę ogrzewa się stopniowo do 350° , przyczem ciśnienie wzrasta do około 220 atm, i w tej temperaturze utrzymuje w ciągu godziny. Po upływie tego czasu masie reakcyjnej pozwala się ostygnąć i, wypuszczając wodór, usuwa nadciśnienie. Jako produkt reakcji otrzymuje się alkohol oktylowy, który można zapomocą destylacji oddzielić od służącego jako rozpuszczalnik alkoholu laurynowego.

Przykład II. 5 g stearynianu sodowego i 1,8 g mrówczanu wapniowego rozpuszcza się, ogrzewając umiarkowanie, w 10 g cykloheksanu.

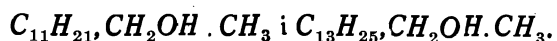
Zamiast cykloheksanu lub ciała podobnego można jako rozpuszczalnik stosować również wodę.

Mieszaninę zadaje się 0,68 g katalizatora miedziowego (który otrzymuje się np. przez osadzenie węgla miedziowego na ziemi okrzemkowej, przemycie, wysuszenie i dokładne roztarcie na proszek). Mieszaninę tę umieszcza się następnie w zamkniętym naczyniu i wtłacza wodór dopóty, dopóki ciśnienie nie wzrośnie do 100 atm. Wówczas ogrzewa się stopniowo do 300°C , przyczem ciśnienie wzrasta do 200 atm, i w temperaturze tej mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu dwóch godzin. Po upływie tego czasu, wypuszczając wodór, usuwa się nadciśnienie. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się jako produkt reakcji alkohol stearynowy, którego wydajność wynosi 97% teoretycznej wydajności.

Przykład III. 5 g soli wapniowej kwasu z tłuszczu kokosowego, 1,8 g octanu wapniowego, 10,0 g cykloheksanu i 0,7 g katalizatora miedziowego poddaje się w autoklawie ciśnieniu wodoru, równemu 130 atm, i ogrzewa stopniowo, jak w przykładzie II, do 320°C , wskutek czego ciśnienie wzrasta do 270 atm. Po dwugodzinnej reakcji o-

trzymuje się mieszaninę odpowiedniego alkoholu drugorzędowego z wydajnością równą 70% teoretycznej.

Produkt składa się przeważnie z alkoholi



W przykładach powyższych mrówczany można usunąć lub zastąpić solami innych kwasów tłuszczowych. Otrzymuje się wówczas przy również gładkim przebiegu reakcji poprzez proste lub mieszane ketony, jako produkty pośrednie, zależnie od tego, czy stosuje się jako materiał wyjściowy jednorodną sól kwasu tłuszczowego, czy sole różnych kwasów tłuszczowych, odpowiednie alkohole drugorzędowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholów pierwszorzędowych, znamienny tem, że mieszaninę soli wapniowej kwasu tłuszczowego i mrówczanu wapniowego ogrzewa się

do temperatury około 150°—400°C w obecności rozpuszczalnika i katalizatora uwodorniającego w atmosferze wodoru.

2. Sposób wytwarzania alkoholów drugorzędowych według zastrz. 1, znamienny tem, że ogrzewaniu w atmosferze wodoru poddaje się mieszaninę, składającą się z soli wapniowych kwasów tłuszczowych, rozpuszczalnika i katalizatora uwodorniającego.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że stosuje się ciśnienie podwyższone.

4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że zamiast soli wapniowych stosuje się inne sole kwasów tłuszczowych o więcej niż 2 atomach węgla.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że stosuje się mieszaninę soli rozmaitych zasad.

H. Th. Bö h m e
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.